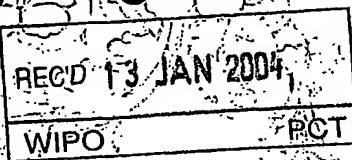


PCT/KR 03/02855

RO/KR 26.12.2003

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0058489
Application Number

출원년월일 : 2003년 08월 23일
Date of Application AUG 23, 2003

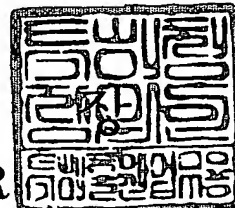
출원인 : 정철상
Applicant(s) JUNG CHUL SANG



2003 년 12 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【제출일자】 | 2003.08.23 |
| 【발명의 명칭】 | 복합기능을 갖는 나노복합재료입자의 분산 용액 및 그 제조방법 |
| 【발명의 영문명칭】 | Nanocomposite dispersion with complex function and method for preparation thereof |
| 【출원인】 | |
| 【성명】 | 정철상 |
| 【출원인코드】 | 4-1995-105614-4 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 허성원 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000615-2 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-065651-2 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 윤창일 |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000414-0 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-065652-0 |
| 【대리인】 | |
| 【성명】 | 서동헌 |
| 【대리인코드】 | 9-1999-000234-2 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-065653-7 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 이명수 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE, Myung Soo |
| 【주민등록번호】 | 660905-1921511 |
| 【우편번호】 | 621-070 |
| 【주소】 | 경상남도 김해시 삼계동 부영아파트 305동 1202호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 정문영 |
| 【성명의 영문표기】 | JEONG, Moon Young |
| 【주민등록번호】 | 690612-1106312 |

【우편번호】 621-190
【주소】 경상남도 김해시 삼방동 동원아파트 107동 1210호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 김병찬
【성명의 영문표기】 KIM,Byoung Chan
【주민등록번호】 701016-1108810
【우편번호】 621-833
【주소】 경상남도 김해시 장유면 무계리 156-5 대동아파트 1001동 1803호
【국적】 KR
【우선권주장】
【출원국명】 KR
【출원종류】 특허
【출원번호】 10-2002-0050240
【출원일자】 2002.08.23
【증명서류】 첨부
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
허성원 (인) 대리인
윤창일 (인) 대리인
서동헌 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 22 면 22,000 원
【우선권주장료】 1 건 26,000 원
【심사청구료】 0 항 0 원
【합계】 77,000 원

【요약서】**【요약】**

본 발명은 나노복합재료입자의 분산 용액 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 염기성의 실리카 콜로이드 수용액을 준비하는 단계; 상기 염기성 실리카 콜로이드 수용액에 알루미늄을 포함하는 음의 전극과 은을 포함하는 양의 전극을 설치하여 전기분해장치를 마련하는 단계; 상기 전기분해장치의 각 전극에 전압을 가하여 나노복합재료입자의 분산 용액을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이로 인하여 친환경적이며 생산성이 높은 방법으로 나노복합재료입자를 생산할 수 있다. 또한, 이 방법에 의해 제조된 나노복합재료입자의 분산 용액은 기존의 콜로이달 및 은 나노 용액 제품의 이온성에 기인한 보관안정성의 문제를 해결할 수 있으며, 항균기능, 원적외선방사, 탈취기능등의 복합기능을 가진다.

【대표도】

도 5

【색인어】

나노복합재료, 나노 은, 콜로이달 실리카, 알루미늄, 항균

【명세서】

【발명의 명칭】

복합기능을 갖는 나노복합재료입자의 분산 용액 및 그 제조방법{Nanocomposite dispersion with complex function and method for preparation thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 제조 시간에 따른 은 농도 변화를 나타낸 그래프,
 도 2는 본 발명에 따른 나노복합재료입자의 X-선 회절 패턴을 나타낸 그래프,
 도 3은 나노복합재료입자의 분산 용액의 자외-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프,
 도 4는 나노복합재료입자의 분산 용액 내의 입자의 표면전하 분포도,
 도 5는 나노복합재료입자의 투과전자현미경(TEM) 사진(1),
 도 6은 나노복합재료입자의 투과전자현미경(TEM) 사진(2),
 도 7은 나노복합재료입자가 분산된 폴리우레탄 필름의 자외-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> 본 발명은 복합기능을 갖는 나노복합재료입자의 분산 용액 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나노사이즈의 실리카, 은 등이 서로 결합된 상태로 물이나 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAC), 에틸렌글리콜(EG), 글리세린 등의 유기용매에 분산된 용액 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<9> 본 발명에 사용되는 실리카 콜로이드 용액의 대표적인 제조공정은 미국 특허 제2,892,797호와 제3,252,917호에 기술되어 있으며, 물유리에 산을 첨가하면서 입자크기가 제어된 실리카를 석출시키고 용액내의 나트륨 및 음이온은 각각 음이온 교환수지 및 양이온 교환수지를 통과시켜 적정농도를 제어하는 방식으로 실리카 콜로이드 용액을 제조한다.

<10> 고순도 은을 나노입자로 만들기 위한 공정은 벌크(bulk)상태에서 그 크기를 작게 만드는 탑-다운(top-down) 방식과 은의 원자 혹은 이온을 수십 개 합쳐서 제조하는 버텀-업(bottom-up) 방식이 있다. 지구상은 산소분위기이기 때문에 나노 크기의 입자가 공기 중에 노출될 때 표면에는 항상 산화피막이 형성되며, 때문에 순수금속의 나노입자는 항상 입자표면에 산화피막이 존재하며 벌크상태에서보다 나노 상태에서 산화막의 상대체적이 커져서 나노금속입자의 효력이 매우 감소한다. 또한 모든 입자가 그 표면적을 최소화하려는 경향으로 인해 나노상태의 입자들은 항상 입자간 응집이 일어나서 진정한 나노입자로 존재시키는 것은 매우 어렵다. 그러나, 물 혹은 유기용제와 같은 분산매 내에서 분산매의 종류에 따라서는 안정되게 존재할 수 있으며 각각 농도와 응집정도는 다르게 된다. 특히 물 분산매는 지구상의 가장 흔한 물질이고, 가장 환경친화적이며, 그 응용범위도 매우 넓으므로 많은 나노입자의 분산매로 활용되고 있다. 나노 크기의 은 입자 용액의 제조와 관련된 종래의 기술들은 다음과 같다.

<11> 대한민국 공개특허공보 제1998-018046호는 1 내지 100nm 범위의 은 입자가 1 내지 80 중량% 범위로 매질에 분산된 은 졸의 제조법 및 응용을 개시하고 있다. 이러한 은 졸은 5 내지 50℃ 범위의 온도와 1,000 내지 10,000rpm 범위의 교반 속도 하에서 은 화합물 용액을 환원제와 반응시켜 은 미립자를 만들고, 원심분리기로 생성된 은 미립자를 회수한 후, 다시 이 은 미립자를 매질 중에 분산시켜 제조한다. 필요에 따라서 결합제를 첨가하여 음극선관과 같은 부분에 투명한 전도성 코팅재로서 사용이 가능하다.

- <12> 대한민국 특허공보 제2000-0018196호는 계면활성제를 이용하여 용액 내에서 나노미터 크기의 복합 금속입자를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 금, 은, 철, 백금, 아연 등의 염 화합물 중 2종 이상을 용해시킨 복합 금속 이온 용액에 하이드라진, NaBH_4 , LiAlBH_4 , 옥소화합물 등과 같은 환원제를 한 종 또는 2종 이상을 넣어 복합 금속 입자로 환원시킨다. 이 과정에 탄화수소계 또는 실리콘계, 플루오르카본계 등의 계면활성제를 첨가하여 복합 금속입자의 성장을 막아 입자를 나노미터 크기로 유지하며, 부틸하이드록시 톨루엔(Butylhydroxy toluene), 비타민 E 유도체와 같은 항산화제를 사용하여 금속 입자의 표면 산화를 방지한다. 또한, 제조된 미세 복합 금속 입자는 항균, 살균, 의약품, 연마제, 대전방지, 전자파차단, 감광 등에 이용된다.
- <13> 대한민국 공개특허공보 제2001-0078858호는 방사선 조사에 의해 나노미터 크기의 은 콜로이드를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 구체적으로는, AgNO_3 , AgClO_4 , AgClO_3 등의 은 염을 물에 녹인 후, 중간 생성물에 알코올을 첨가하여 제거하고, 콜로이드 안정제를 넣어 질소 치환한 후, 방사선을 조사하여 일정 크기 분포를 가진 은 콜로이드 입자를 제조한다. 여기서 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노르말 프로판올, 부탄올 중의 하나를 사용하며, 안정제로서는 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate), 폴리비닐 알콜(polyvinyl alcohol), 폴리비닐 피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 중 적어도 하나를 사용한다. 이 발명에서 제조된 은 콜로이드는 표면 라만 증강 산란용 증강제, 잉크 활성 부분의 첨가제, 항균 항생제, 전도성 접착제, 전자파 차단제 등으로 사용될 수 있다.
- <14> 대한민국 공개특허공보 제2001-0069644호는 은 콜로이드를 이용하여 고농도의 은이 함유된 항균성 비누를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 즉, 기존의 은비누가 지닌 고비용, 대량생산의 한계 등의 단점을 해결하여 저비용 항균 은 비누 제조 방법을 개시하는 것이다. 여기서 사용된 은 콜로이드는 은염 용액 상태에서 환원제와 계면활성제를 이용하여 제조한 50,000ppm 이상의

고농도 은을 함유하고 있고, 따라서, 비누 생산시 경제성 있는 대량생산을 가능하게 하였다고 언급하였다.

<15> 대한민국 공개실용신안공보 제2000-0021401호는 금 및 은 콜로이드 제조장치를 개시하고 있다. 직류전원 공급장치와 타이머와 전기분해 회로라인 및 은판을 구비하여 금 및 은을 이용한 콜로이드 제조장치를 설치하는데 있어서 상기 은 판에서 작은 면적을 이루는 부분이 일정거리를 두고 서로 접하도록 하고, 용기는 증류수나 정제수를 담은 규격화된 제품을 사용하여 쉽게 은을 콜로이드 상태로 제조하여 실생활에 이용할 수 있도록 함을 특징으로 하고 있다.

<16> 대한민국 공개실용신안공보 제2001-0001169호는 은 용액을 빠른 속도로 효율적으로 제조할 수 있는 은 용액 제조장치를 개시하고 있다. 이 제조장치의 구조는, 내부에 증류수가 수용되는 공간을 형성하는 피용제 내통과 상기 내통의 외주면을 둘러싸서 보호수납하는 외통을 구비한 몸통, 상기 몸통의 상단 개구를 개폐하는 덮개로 이루어진 몸체와 상기 몸체 내의 증류수에 삽입될 2개의 은 전극봉, 그리고, 이 은 전극봉들에 주파수 60Hz인 가정용 110V 또는 220V의 교류전압을 인가하는 전원공급장치와 주파수 상승을 위한 주파수 변환장치, 그리고, 전압상승을 위한 변압기로 구성되어 있으며, 빠른 시간 내에 제조하는 특징이 있다.

<17> 대한민국 공개특허공보 제2001-0044617호는 항균제 및 식품포장지의 제조방법을 개시하고 있다. 이 제조법에서는 은과 산화제1석의 혼합 분말에 질산과 염산의 혼합 산 용액을 서서히 투입하여 가열, 교반하여 은을 용해시키고, 여기에 가성소다 용액을 투입하여 pH 7.5의 은 콜로이드 용액을 제조하고, 황토 및 세라믹 지장수에 황산제1석을 투입 용해한 후, 상기 제조한 은 콜로이드 용액과 교반하여 식품무기항균제를 만든다. 상기에서 제조한 무기항균제를 황토와 세라믹 지장수 혼합용액에 희석하여 식품포장지를 침지하고 건조하여 항균 식품포장지를 만들

으로써, 은의 항균력과 황토와 세라믹에 의한 미네랄과 원적외선에 의해 식품 신선도 유지 기능과 탈취 효과를 나타내도록 하는 데 특징이 있다.

- <18> 대한민국 공개특허공보 제2001-0070070호는 금속 콜로이드, 특히 백금 콜로이드를 제조하는 방법을 개시하고 있는데, 제조 방법은 물에 계면활성제를 첨가한 금속이온용액과 pH 보상제를 첨가하여, 환원분위기에서 온도를 제어하며 교반하여 금속이온을 환원하여 금속 콜로이드를 생성시킨다. 여기서 환원제는 에탄올, 계면활성제는 비이온계 폴리솔베이트 80, pH 보상제는 탄산수소나트륨을 사용하며, 환원 반응 종료 후 산화환원 전위는 마이너스 값으로 400mV 이상을 나타낸다.
- <19> 미국 특허 제5,925,463호에서는 전기화학적인 방법으로 Ib, IIb, III, IV, V, VI, VIIb, VIII 족, 란타네열, 악티네열 금속 중 하나 또는 그 이상의 금속을 입자 크기 30nm이하의 콜로이드로 제조하는 방법을 개시하고 있다. 이것은 전해질이 첨가된 전해조에 상기의 금속 전극을 담그고, 전류를 가하여 음극에서 환원되는 방법으로 진행하며, 안정제로서 테트라옥틸암모늄 브로마이드와 같은 4차 아민계열 화합물을 첨가하고, 테트라하이드로 푸란과 같은 유기용매를 분산매로 사용한다.
- <20> 미국 특허 제6,214,299 B1호에서는 은 콜로이드를 제조하는 장치와 방법을 개시하고 있다. 이 장치는 약 15 갤런 용량의 용기에 은사(silver wire)가 부착된 여러 개의 전극이 회전 교반 막대를 중심으로 사방에 배치되어 있고, 각 전극은 변압기에 연결되어 있는 형태이다. 용기를 물로 채우고, 전극에 전원을 공급하여 은사로부터 은 입자가 분리되어 용출시키는 방법으로 은 콜로이드를 제조한다.

- <21> 고순도 은은 물 분산매 내에서 극히 낮은 농도에서 이온 혹은 입자로 존재할 수 있으며, 다른 음이온등과의 착화합물(이온화합물) 형태로 비교적 높은 농도인 수 ppm정도로 존재할 수 있으며 이러한 상태를 콜로이달 은이라고 한다.
- <22> 물 분산매 혹은 유기용제 분산매 내에서 은 나노입자를 안정하게 고농도로 분산시키는 방법은 은 나노 입자 상태에서 물 분산매 혹은 유기용제 분산매 내의 점도를 조정함으로써 (점도조정제 첨가) 스토크(stokes)의 법칙에 의해 은의 침강을 막아주는 것이 있다.
- <23> 또는 나노 은 입자의 표면에 계면활성제와 같은 이온성 매개체를 도입하여 입자사이에 같은 부호의 이온성이 존재하여 입자간에는 반발력을 작용시켜 나노 은을 안정하게 분산시킬 수 있다. 또한 물 분산매 혹은 유기용제 분산매에서 이온성을 가진 안정한 화합물에 착이온화 혹은 착화합물 형태로 결합시켜 존재시킬 수 있는 방법 등도 있다.
- <24> 그러나 물 분산매 혹은 유기용제 분산매에 나노 은 입자를 분산시킨 나노 은 분산용액은 대부분 완전한 금속상태의 나노 입자를 이루지 못하고 일부 이온성을 가지므로 시간이 지남에 따라 이온성 은 혹은 착이온 화합물은 불안하게 되고 저장용기에 석출하거나 침강하는 원인이 된다. 또한 열적으로 불안하여 물 분산매 혹은 유기용제 분산매에 분산된 나노 은 분산용액은 고온으로 가열함에 따라 점도조정제, 안정제, 계면활성제, 착이온화합물 등이 그 기능을 잃어버려서 대부분 입자간의 응집이 일어나서 나노 은 입자는 침강하게 된다. 종래의 대부분의 은 나노 콜로이달 제품은 상기의 이온성, 고온 불안정성 등의 이유로 산업화의 이용에 제한이 되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <25> 본 발명의 목적은, 나노복합재료입자가 분산된 용액의 제조방법을 제시하는 것이며, 더 구체적으로는, 보관안전성, 열적안정성등이 뛰어나며 항균기능, 원적외선 방사기능, 탈취기능 등을 지닌 은을 포함하는 나노복합재료입자가 분산된 용액의 제조방법을 제시하는 것이다.
- <26> 또한 본 발명의 다른 목적은, 은과 실리카등이 결합되어 있는 나노복합재료입자의 분산 용액을 제공하고 은과 실리카등이 결합되어 있는 나노복합재료입자를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <27> 상기 목적은 본 발명에 따라, 나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법에 있어서, 염기성 실리카 콜로이드 수용액을 준비하는 단계, 상기 염기성 실리카 콜로이드 수용액에 알루미늄을 포함하는 음의 전극과 은을 포함하는 양의 전극을 설치하여 전기분해장치를 마련하는 단계, 상기 전기분해장치의 각 전극에 전압을 가하여 나노복합재료입자를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법에 의하여 달성될 수 있다.
- <28> 상기 전압을 가하는 단계의 온도는 30 내지 100℃범위인 것이 바람직하다.
- <29> 상기 염기성 실리카 콜로이드 수용액에서 실리카의 함량은 0.1 내지 30중량%인 것이 바람직하다.
- <30> 상기 염기성 실리카 콜로이드 수용액의 pH는 8 내지 12인 것이 바람직하다.
- <31> 상기 나노복합재료입자의 분산 용액에 유기용매를 가하고 물을 제거하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- <32> 또한 본 발명의 목적은 상기의 방법으로 제조된 나노복합재료입자의 분산 용액에 의하여도 달성될 수 있다.

<33> 또한 본 발명의 목적은 1 내지 10nm의 은입자와 3 내지 50nm 실리카입자를 포함하는 나노복합 재료입자와 분산매를 포함하는 나노복합재료입자의 분산 용액으로도 달성될 수 있다.

<34> 상기 나노복합재료입자는 알루미늄을 더 포함하는 것이 바람직하다.

<35> 또한 본 발명의 목적은 1 내지 10nm의 은입자와 3 내지 50nm의 실리카입자를 포함하는 나노복합재료입자로도 달성될 수 있다.

<36> 상기 나노복합재료입자는 알루미늄을 더 포함하는 것이 바람직하다.

<37> 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

<38> 본 발명에서는 나노복합재료입자의 분산 용액을 제조하기 위해서 독창적인 전기분해법을 사용하였다. 이 전기분해법은 염기성 실리카 콜로이드 수용액을 전해용액으로 사용하는 것을 특징으로 한다. 이 염기성 실리카 콜로이드 수용액 중의 실리카 입자의 함량은 0.1 내지 30중량%인 것이 바람직한데 0.1 중량%이하이면 안정된 나노복합재료입자가 형성되지 않으며 30중량%이상이면 응집이 발생하기 때문에 분산보조제(계면활성제)가 필요하게 된다. 실리카 콜로이드 용액은 염기성이어야 하는데 산성의 액상에서는 은이 양의 전하를 가진 이온상태를 유지하려는 현상을 나타내기 때문에 실리카 표면에 은 이온이 결합하지 못하고 음극에서 환원되어 버리기 때문이다. 염기성 실리카 콜로이드 용액의 pH는 8 내지 12의 범위가 바람직한데 pH가 8이하인 중성영역으로 가면 콜로이드가 불안정한 상태가 되고, pH가 12이상이면 실리카 입자가 분해되어 실리케이트 이온으로 녹아버리기 때문이다. 반응온도는 30 내지 100℃사이가 바람직한데 반응온도가 30℃이하가 되면 전기분해의 속도가 느려서 경제성에 문제가 있으며 반응온도가 100℃이상이면 압력설비를 갖추어야 하는 문제가 있기 때문이다.

- <39> 전기분해의 구성을 살펴보면, 보통의 방법으로서 양쪽 전극은 판상으로 구성할 수 있으며, 이때 양 전극에서 해리되는 은이온의 양을 최대로 하기 위하여 양극의 표면적을 최대로 하는 원통형 전극으로 구성할 수 있다. 양 전극에 석출하는 실리카, 알루미늄 및 은의 함량을 최대한 줄이기 위하여 양의 전극에 초음파를 걸어주거나 회전을 시켜주며, 이때 음의 전극은 봉상 혹은 원통형으로 구성할 수 있다. 전기분해시간은 나노복합재료입자 중 목적하는 알루미늄과 은의 농도에 따라 달라질 수 있으며, 본 발명에서 행해진 전기분해시간은 5분에서 12시간의 범위이다.
- <40> 보통의 방법으로 실리카 콜로이드 수용액을 전해액으로 사용할 때 염기성 실리카 콜로이드가 음이온성인 경우, 양극과 음극에 사용하는 금속의 종류에 상관없이 전해질내에서 실리카 입자는 양극에 단시간에 석출하여 양극의 전 면적에 걸쳐 코팅되어 양극에서의 전해반응이 중지되며 전체적으로 양극, 음극에서 전기 분해작용이 중지된다.
- <41> 본 발명에 의해 제조된 나노복합재료입자의 분산 용액은 은의 함량이 매우 낮아 그 응용성이 다소 제한된다. 이러한 점을 해결하기 위하여 본 발명에서는 염기성 실리카 콜로이드 수용액을 전해액으로 사용하고 음극에 순수 알루미늄 전극 혹은 알루미늄이 포함된 합금전극을 설치하여 전기분해반응과 관계없이 일반적 염기성 용액에서와 같이 알루미늄의 용해반응이 일어날 수 있도록 하였으며 이 반응속도를 높이기 위하여 온도를 상승시켜 주었다. 이 방법에 의해 양극에서 실리카의 석출을 현저하게 줄여서 음극과 양극 반응이 계속적으로 이루어지며 그 원인은 알루미늄의 용해반응과 알루미늄 전극표면에서의 수소발생 반응의 복합반응에 기인한 것으로 추정된다.
- <42> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액을 제조하는 공정에서는 염기성 실리카 콜로이드 전해액 내에서 양극에서는 은이 전해액 내로 이온화되어 방출되고, 음극에서는 수소발생이 활발히

이루어지며 또한 전기분해반응과 관계없이 음극에서 염기성 실리카 콜로이드에 기인한 용해반응이 동시에 이루어지면서 실리카입자, 은 입자등이 인-시츄(in-situ)로 하나의 입자로 결합되어 용액상에서 본 발명의 나노복합재료입자가 형성되어진다. 본 공정에서 나노복합재료입자를 형성할 때 알루미늄은 나노 은 결정내에 고용체(solid solution)형태나 나노 크기의 비정질 알루미늄 입자로 존재할 것으로 추정된다. 이러한 나노복합재료입자가 형성되는 것은 두 전극사이에 작용하는 전압에 기인한 전기적에너지와 알루미늄 전극에서 전기분해 작용과 관련없는 알루미늄의 용해반응에 기인한 이온화에너지가 복합적으로 작용하여 이루어지는 것으로 사료된다. 이러한 추정은 콜로이달 실리카, 질산은 용액, 황산 알루미늄 용액을 혼합할 때, 실리카, 은, 알루미늄등이 결합되지 않고 이온으로 존재하는 것으로부터 알 수 있었다.

<43> 본 발명에서의 나노복합재료입자의 분산 용액 중의 은 입자는 반응이 진행됨에 따라 용액 내에서의 나노 은 색상인 노란색에서 붉은색, 검은색으로 점차적으로 진행되며, 전해액의 수소이온 농도(pH)는 염기성에서 중성쪽으로 변화한다. 목적하는 조성으로 반응이 끝났을 때 불투명한 검은색 용액이 되며 이 용액을 은의 농도 1ppm정도로 다시 희석하면 투명한 노란색을 띄게 된다. 따라서 본 나노복합재료입자의 농도가 증가함에 따라 액의 색상은 노란색에서 검은색으로 변화하며 나노복합재료입자를 구성하는 은의 농도에 따라서도 노란색에서 검은색으로 변함을 알 수 있다. 이때 액상 내에 분산된 나노복합재료입자의 구조는 정확하게 분석되지 않으나 이 액상을 건조하여 고상으로 분석한 결과 실리카, 은 등으로 구성된 입자는 10 내지 20 나노미터 크기임을 투과전자현미경사진으로부터 알 수 있다. 이 크기는 실리카의 크기에 따르는 것으로서 실리카의 크기가 이보다 더 작거나 크더라도, 예를 들어, 평균 3nm 내지 50nm이어도 무방하다. X-선 회절기에 의한 결정구조 분석결과 건조분말은 은, 실리카로 명확하게 분석되나 알루미늄의 존재상태는 명확하지 않다. 다만 존재상태는 알루미늄이 은결정에 고용체(solid

solution) 형태로 존재하거나 비정질의 형태로 추정된다. 세 구성원소가 이루고 있는 미세구조는 투과전자현미경사진으로 알 수 있으며 사진으로부터 은 나노 입자는 평균 1 내지 3 nm 크기임을 알 수 있다. 이 크기는 실리카의 크기 등에 따라 결정되며 10nm이어도 무방하다. 이러한 분석자료들은 시험예의 분석결과에서 예시하였다. 또한 본 발명에 의해 제조된 나노복합재료 입자의 분산 용액의 원액, 100배, 1000배 희석용액은 각각 검은색, 붉은색, 노란색의 색상을 가지며, 이때 원액의 농도는 고형분 약 10중량%이며, 용액 중 입자 함량에 따라 그 색상은 다소 달라질 수 있다.

<44> 상기의 공정으로 항균능등을 갖는 나노복합재료입자의 분산 용액을 제조할 경우, 이온성에 의한 보관기간의 저하문제를 완전히 해결할 수 있으며 열적으로 매우 안정하여 100℃까지 가열할 경우에도 매우 안정하게 존재할 수 있으며, 은 나노 콜로이달 용액의 제조시 첨가되는 안정제, 점도조정제, 계면활성제에 기인한 인체유해성 문제가 발생하지 않으며, 또한 불필요한 음이온이 불순물로 존재하지 않아 그 응용성이 매우 넓다. 상기의 제조조건들은 이것으로 한정되는 것은 아니며, 최적으로 나노복합재료입자의 분산 용액을 제조하기 위해서 설정된 것이다.

<45> 하기에 나열한 시험예들에서는 상기의 나노복합재료입자의 분산 용액 내의 입자에 대한 구조적 특징과 물리적 성질을 측정한 결과를 나타내었고, 실시예들에서는 본 발명의 조성물을 다양한 소재에 적용하여 응용된 예를 나타내었다.

<46> 본 발명에서는 하기의 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세히 설명되지만, 이것으로 본 발명을 한정하지는 않는다.

<47> <실시예 1>

<48> 18리터 크기의 용기에 pH 11의 염기성 실리카 콜로이드의 수용액을 채우고 양의 전극에 99.99 중량% 순도의 은 전극을 구성하고, 음극에 99.8중량% 순도의 알루미늄을 전극으로 구성하고, 음극과 양극의 각 표면적은 660cm²으로 유지시켜 주었다. 이 때 반응온도는 반응속도를 높여 주기 위하여 90℃로 유지시키며 자동온도조절장치를 이용하여 온도를 제어하였다. 물의 증발에 따른 전해액의 수위변화는 순수를 첨가하여 일정하게 유지하여 주었다. 이때 양극과 음극에 걸 어주는 전압은 직류 120볼트이며, 전류는 3암페어이고, 시간에 따라 은의 전기분해 작용으로 용액 내에서 실리카, 은 등이 인-시츄(in-situ)로 결합되어 용액내에서 나노복합재료입자를 형성하게 되며 반응시간에 따른 용액내의 은 함량의 변화는 도 1과 같으며 8시간 합성했을 때의 용액을 구성하는 구성물의 조성은 표1과 같다.

<49> --시험예 1--

<50> 상기의 구성물의 성분 함량을 유도결합플라즈마 원자발광분광기로 분석하였고, 결과는 표 1과 같다.

<51> [표 1]

| 성분 | 함량(ppm) |
|----|---------|
| Ag | 10605.0 |
| Al | 1896.0 |
| Na | 1278.4 |
| Si | 31720.0 |

<53> --시험예 2--

<54> 나노복합재료입자의 분산 용액 내의 입자의 구조 관측을 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 시료는 상기 용액을 80℃에서 24시간 동안 건조하여 분쇄한 후 사용하였고, 측정한 결과를 도 2에 나타내었다.

<55> --시험예 3--

<56> 나노복합재료입자의 분산 용액의 광에 대한 물성을 관측하기 위해 자외-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<57> --시험예 4--

<58> 나노복합재료입자의 분산 용액내의 입자의 표면 전하를 측정하기 위하여 제타전위 분석을 한 결과, 평균 전하는 -41.31mV 이고, 분포 형태는 도 4과 같다.

<59> --시험예 5--

<60> 나노복합재료입자의 분산 용액내의 입자의 미세구조를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 그 결과를 도 5와 도 6에 나타내었다.

<61> 이하에서는 본 발명에 따라 제조한 나노복합재료입자의 분산 용액의 다양한 분야에서의 사용을 설명하겠지만, 아래의 분야에만 사용이 한정되는 것은 아니다. 이하에서 나노복합재료입자라 함은 나노복합재료입자의 분산 용액 중에서 실리카와 은 등이 결합된 입자를 말한다. 이하의 실시예에서는 주로 실시예 1의 나노복합재료입자의 분산 용액을 사용하였으나 다음과 같은 나노복합재료입자의 분산 용액으로도 같은 효과를 나타낼 수 있다.

<62> 즉, 나노복합재료입자 중의 은은 평균 1 내지 10nm 의 크기로 분포하며 평균 3nm 내지 50nm 이하의 크기인 실리카와 결합되어 존재할 수 있다. 또한 은:실리카의 중량비는 1:1 내지 1:15일 수

있다. 또한, 나노복합재료입자는 알루미늄을 더 포함할 수 있다. 알루미늄:은의 중량비는 1:1 내지 1:10일수 있다. 알루미늄은 은과 함께 실리카와 결합되어 존재할 수 있다. 나노복합재료 입자의 분산 용액 원액중의 은의 함량은 0.01 내지 5중량%일 수 있다. 또한, 실시예에서는 주로 나노복합재료입자의 수분산 용액을 이용하였으나 필요에 따라 물을 유기용매로 치환하여 사용할 수도 있다. 치환방법은 유기용매를 나노복합재료입자의 분산 수용액에 가한 후 가열하여 물을 증발시키는 방법 등이 있으며 가열과 함께 진공을 걸어 주는 방법도 있다.

<63> <실시예 2>

<64> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액은 그 자체로서 항균, 탈취, 향콤팡이, 원적외선 방사 효과를 가지고 있으므로 스프레이 등을 이용하여 직접적으로 사용될 수 있다. 나노복합재료입자의 분산 용액에 대하여 실시한 여러 가지 기능성 시험과 그 결과는 아래와 같다.

<65> 항균력 시험은 셰이크-플라스크(FC-TM-19)-2001 법을 따라 두 균주에 대해 실시하였고, 나노복합재료입자의 분산 용액 1.0 중량%가 포함된 시험균액을 35℃에서 10분간 진탕 배양 후 균수를 측정하는 방법으로 진행하였다.

<66> [표 2]

| <67> | 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------|-----------------------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| | 스타필로코커스 아우레우스 (ATCC 6538 P) | 초기균수(개/ml) | 1.6X10 ⁵ | 1.6X10 ⁵ |
| | | 10분후균수(개/ml) | 1.7X10 ⁵ | < 10 |
| | | 감소율(%) | | >99.9 |
| | 이 콜라이 (ATCC 8739) | 초기균수(개/ml) | 1.4X10 ⁵ | 1.4X10 ⁵ |
| | | 10분후균수(개/ml) | 1.6X10 ⁵ | < 10 |
| | | 감소율(%) | | >99.9 |

<68> 탈취력 측정은 상기 분산 용액을 80℃에서 24시간 동안 건조 후 분쇄하여 분말상의 나노복합재료입자를 얻고, 2g을 취하여 암모니아 가스를 대상으로 가스검지관법으로 시간별로 진행하였으며, 결과는 아래와 같다.

<69> [표 3]

| <70> 측정시간(분) | | 5 | 15 | 30 | 60 |
|---------------|-----|------|------|--------|--------|
| 가스농도 (ppm) | 플랭크 | 250 | 220 | 195 | 180 |
| | 시료 | 10 | 5 | < 5 | < 5 |
| 탈취율(%) | | 96.0 | 97.7 | > 97.7 | > 97.7 |

<71> 항곰팡이성을 조사하기 위한 방미도 시험은 상기 분산 용액을 표준 여과지에 침투시켜 건조한 시료에 대해 아스퍼길러스 나이저(*Aspergillus niger*, ATCC 9642), 채토미움 글로보섬(*Chaetomium globosum*, ATCC 6205), 페니실룸 피노피룸(*Penicillium pinophilum*, ATCC 11797), 글리오크라디움 비렌스(*Gliocladium virens*, ATCC 9645), 아우레오바시디움 풀루란스(*Aureobasidium pullulans*, ATCC 15233)의 혼합 균주를 대상으로 시험하였다. 그 결과, 방미도는 0 등급으로 판정되었다. 하기에 등급에 관한 설명을 표기하였다.

<72> 등급 0 - 자라지 못함

<73> 등급 1 - 시편 위 10% 이하로 자라남

<74> 등급 2 - 시편 위 10 - 30% 이하로 자라남

<75> 등급 3 - 시편 위 30 - 60% 이하로 자라남

<76> 등급 4 - 시편 위 60% 이상으로 자라남

<77> 원적외선의 방사율과 방사에너지 측정 실험은 상기의 분산 용액을 80℃에서 24시간 동안 건조 후 분쇄하여 분말상으로 얻고, 3g을 취하여 사각판 형태로 성형하여 시험을 진행하였고, 푸리에 변환 적외선 분광기를 이용한 흑체(black body) 대비 방식으로 파장 5 ~ 20 μ m 범위에서 50℃ 이하에서 실험을 진행하였다. 시험의 결과, 원적외선 방사율은 0.916이며, 방사에너지는 425 W/m²로 측정되었다.

<78> <실시예 3>

<79> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액은 조류생물 살조에 큰 효과가 있으며, 특히 적조 생물에 매우 우수한 효과를 가지므로, 적조 구제 물질로서 사용이 가능하다. 이러한 효과를 검증하기 위하여 적조생물 구제 효율 실내 실험을 진행하였다. 대상 적조생물은 배양종 코클로디니움 폴리크리코이데스(Cochlodinium polykrikoides)이며, 적조생물의 밀도는 2,000 cells/mL이고, 다양한 농도의 시료에 대해 시간별로 채취하여 적조생물 제거율을 측정하였다. 그 결과는 표 4와 같고, 이 것은 상급의 황토와 유사하거나 높은 수준이다.

<80> [표 4]

| <81> 시료농도 | 시 간 | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| | 즉시 | 10분 | 30분 | 60분 |
| 0.01 ppm | 60~62% | 62~65% | 75~77% | 77~80% |
| 0.05 ppm | 68~70% | 70~74% | 75~77% | 80~82% |
| 0.1 ppm | 65~67% | 66~68% | 80~82% | 85~89% |
| 1.0 ppm | 80~82% | 90~93% | 95~96% | 96~98% |

<82> <실시예 4>

<83> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액은 살균 및 살조 효과를 가지고 있으므로, 산업용 냉각수 처리용 살균 및 살조제로 제조하였다. 사용시에는 상기 용액을 희석하여 사용할 수 있다.

표 5에 은 농도가 냉각수내에서 1ppm이 되도록 나노복합재료입자의 분산 용액을 냉각수에 첨가하여 시간별로 잔존 세균 수를 측정한 결과를 나타내었다. 은 농도 0.1ppm이상에도 같은 효과를 기대할 수 있다.

<84> [표 5]

<85>

| 시간 | 1일 | 2일 | 3일 | 4일 |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 세균수 | 5.0×10^2 | 2.0×10^2 | 5.0×10^2 | 1.6×10^2 |

<86> <실시예 5>

<87> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액을 해비메시메리 (heavy mesh merry) 원단에 처리하여 항균, 원적외선 방사, 대전방지 기능을 가진 해비메시메리 원단을 제조하였다. 처리과정은 섬유패딩법을 이용하였고, 원단을 연속 공정으로 나노복합재료입자를 함유한 침지액에 침지하고, 과잉 흡수분을 제거한 후, 150 내지 180℃의 온도에서 건조 및 가교하였다. 여기서 침지액은 나노복합재료입자의 분산 용액내에 바인더, 기타 유연제 및 가교제를 포함한 것일 수 있다.

<88> 상기에서 제조된 해비메시메리 원단에 대한 항균력 시험은 KS K 0693-2001 규격을 따라 진행하였고, 그 결과는 표 6과 같다.

<89> [표 6]

<90>

| 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.4×10^5 | 1.4×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 6.3×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |
| 클렙시에라 뉴모니에 | 초기균수(개/ml) | 1.5×10^5 | 1.5×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 6.3×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |

- <91> 상기 헤비메시메리 원단에 대해 원적외선 방사율과 방사에너지를 측정하는 실험을 실시하였다. 시험은 30x30mm 크기의 시편에 대해 파장 5 ~ 20 μ m 범위에서 40℃ 조건에서 진행하였고, 푸리에 변환 적외선 분광기를 이용하여 흑체(black body) 대비 시편 방사율을 측정하였다. 그 결과, 원적외선 방사율은 0.897이며, 방사에너지는 361.32 W/m²로 나타났다.
- <92> 정전기 대전능을 조사하기 위해 마찰대전압 측정 실험을 실시하였다. 이 실험은 KS K 0555-1983, 8법에 따라, 온도 20 \pm 2℃, 습도 40 \pm 2% RH, 마찰 회전 속도 400rpm의 조건으로 표준 면포를 사용하여 본 조성물을 처리한 원단과 처리하지 않은 원단에 각각 대전시킨 후 전압을 측정하였다. 그 결과, 본 조성물을 처리한 원단은 10볼트 이하인 반면, 처리하지 않은 원단은 2230볼트로 측정되었다.
- <93> <실시에 6>
- <94> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액을 폴리에스테르, 폴리프로필렌 등의 부직포에 처리하여 항균, 원적외선 방사, 대전방지 기능을 가진 부직포를 제조하였다. 처리과정은 섬유패딩방법으로 나노복합재료입자를 포함하는 침지액에 침지하고, 과잉 흡수분을 제거한 후, 150 내지 180℃ 온도에서 건조 및 가교하여 제조하는 방법으로 진행하였다. 여기서 침지액은 나노복합재료입자의 분산 용액 자체일 수 있으며 또는 희석된 것일 수도 있다. 또한, 침지액은 아크릴계로 대표되는 바인더를 1 내지 10중량% 함유할 수 있다.
- <95> 상기에서 제조한 부직포에 대한 항균력 시험은 KS K 0693-2001 규격을 따라 진행하였고, 시험 결과는 표 7과 같다.
- <96> [표 7]

<97>

| 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.3×10^5 | 1.4×10^5 |
| | 18시간후균수(개/ml) | 5.7×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |
| 클렙시에라 뉴모니아 | 초기균수(개/ml) | 1.4×10^5 | 1.4×10^5 |
| | 18시간후균수(개/ml) | 6.6×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |

<98> 탈취력 시험은 가스검지관법으로 실시하였고, 100cm² 크기의 시편에 대해 암모니아 가스 농도 변화를 시간별로 측정하여 그 결과는 표 8에 나타내었다.

<99> [표 8]

<100>

| 측정시간(분) | | 5 | 15 | 30 | 60 |
|---------------|-----|------|------|------|------|
| 가스농도 (ppm) | 블랭크 | 380 | 330 | 280 | 230 |
| | 시료 | 220 | 175 | 140 | 105 |
| 탈취율(%) | | 42.1 | 47.0 | 50.0 | 54.3 |

<101> 상기 부직포에 대해 원적외선 방사율과 방사에너지를 측정하는 실험을 실시하였다. 시험은 30x30mm 크기의 시편에 대해 파장 5 ~ 20 μ m 범위에서 30℃조건에서 진행하였고, 퓨리에 변환 적외선 분광기를 이용하여 흑체(black body) 대비 시편 방사율을 측정하였다. 그 결과, 원적외선 방사율은 0.823이고, 방사에너지는 286.07 W/m²로 측정되었다.

<102> 상기 부직포에 대해 정전기 대전능을 조사하기 위해 마찰대전압 측정 실험을 실시하였다. 이 실험은 KS K 0555-1983, 8법에 따라, 온도 20 \pm 2℃, 습도 40 \pm 2% RH, 마찰 회전 속도 400rpm의 조건으로 표준 면포를 사용하여 본 조성물을 처리한 부직포와 처리하지 않은 부직포에 각각 대전시킨 후 전압을 측정하였다. 그 결과, 처리한 부직포는 340볼트, 처리하지 않은 부직포는 720볼트로 측정되었다.

<103> <실시예 7>

<104> 본 발명에서는 폴리우레탄 발포체의 제조 단계 중, 이소시아네이트와 폴리올을 혼합하는 과정에서 나노복합재료입자의 분산 용액을 폴리올에 첨가하여 혼합, 발포하여, 항균, 탈취, 원적외선 방사 기능을 가진 폴리우레탄 발포체를 제조하였다. 나노복합재료입자의 분산 용액의 첨가량은 이소시아네이트와 폴리올의 전체액에 대하여 1 내지 5 중량%가 바람직하다.

<105> 이 폴리우레탄 발포체에 대해 항균력 시험을 셰이크-플라스크(FC-TM-19)-2001 법을 따라 진행하였다. 방법은, 시료 0.4g이 포함된 시험균액을 35℃에서 24시간 동안 진탕한 후 배양 균수를 측정하였고, 그 시험 결과는 표 9와 같다.

<106> [표 9]

| 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.6×10^5 | 1.6×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 7.2×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |
| 이콜라이 | 초기균수(개/ml) | 1.5×10^5 | 1.5×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 7.2×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |

<108> 상기의 폴리우레탄 발포체에 대한 탈취력 시험은 가스검지관법을 따라, 3.7g의 시편에 대해 암모니아 가스 농도 변화를 시간별로 측정하였고, 그 결과는 표 10과 같다.

<109> [표 10]

| 측정시간(분) | | 30 | 60 | 120 | 180 | 240 |
|---------------|-----|------|------|--------|--------|-------|
| 가스농도 (ppm) | 블랭크 | 245 | 180 | 120 | 120 | 110 |
| | 시료 | 25 | 5 | < 5 | < 5 | < 5 |
| 탈취율(%) | | 89.8 | 97.2 | > 97.7 | > 97.2 | >97.2 |

<111> 나노복합재료입자의 분산 용액으로 처리된 폴리우레탄 발포체와 처리하지 않은 폴리우레탄 발포체에 대해 원적외선 방사율과 방사에너지를 측정하는 실험을 실시하였다. 시험은 30x30mm 크기의 시편에 대해 파장 5 ~ 20 μ m 범위에서 40℃ 조건에서 진행하였고, 푸리에 변환 적외선 분광기를 이용하여 흑체(black body) 대비 시편 방사율을 측정하였으며, 그 결과, 처리한 발포체는 방사율 0.885, 방사에너지 356.417 W/m²을 나타내었고, 처리하지 않은 발포체는 방사율 0.868, 방사에너지 349.639 W/m²을 나타내었다.

<112> <실시예 8>

<113> 본 발명에서는 나노복합재료입자의 분산 용액을 접착제에 첨가하여 항균력 있는 접착제를 제조하였다. 이 중 수성접착제에 대해서는 나노복합재료입자의 분산 용액의 농도가 1중량%가 되도록 첨가하였으나, 0.1%내지 5%로 첨가하는 것도 가능할 것이다. 유성접착제에는 분별증류법을 이용하여 분산매를 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등과 같은 유성 분산액으로 치환하여 제조한 후 상기와 동일한 조성으로 첨가하여 제조하였다.

<114> 상기와 같이 제조된 유성 접착제에 대해서 필름상으로 시편을 제조한 후, 필름 밀착법(FC-TM-21)-2001법으로 항균력 시험을 실시하였고, 결과는 표 11과 같다.

<115> [표 11]

| 공시균수 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.3X10 ⁵ | 1.3X10 ⁵ |
| | 24시간후균수(개/ml) | 6.4X10 ⁶ | 1.3X10 ⁴ |
| | 감소율(%) | | 99.8 |
| 이콜라이 | 초기균수(개/ml) | 1.6X10 ⁵ | 1.6X10 ⁵ |
| | 24시간후균수(개/ml) | 7.0X10 ⁶ | 2.1X10 ⁴ |
| | 감소율(%) | | 99.7 |

117> 상기에서 제조한 수성 및 유성 접착제를 신발용 인솔(insole)제조의 부착용 접착제로 사용하여 인솔(insole)을 제조한 후, KS K 0693-2001법을 따라 항균력 시험을 진행하였다. 시험 결과는 표 12와 같다.

118> [표 12]

| 시험 | 공시균수 | 항목 | 블랭크 | 시료 |
|------------------|-------------------|---------------|---------------------|----------------------|
| 수성접착제 처리 구두갈창 | 스타필로코커스 아 우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.2X10 ⁵ | 1.2X10 ⁵ |
| | | 24시간후균수(개/ml) | 5.8X10 ⁶ | < 10 |
| | | 감소율(%) | | >99.9 |
| | 클렙시에라 뉴모니아 | 초기균수(개/ml) | 1.4X10 ⁵ | 1.43X10 ⁵ |
| | | 24시간후균수(개/ml) | 6.4X10 ⁶ | < 10 |
| | | 감소율(%) | | >99.9 |
| 유성접착제 처리 구두갈창 | 스타필로코커스 아 우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.2X10 ⁵ | 1.2X10 ⁵ |
| | | 24시간후균수(개/ml) | 5.8X10 ⁶ | < 10 |
| | | 감소율(%) | | >99.9 |
| | 클렙시에라 뉴모니아 | 초기균수(개/ml) | 1.4X10 ⁵ | 1.4X10 ⁵ |
| | | 24시간후균수(개/ml) | 6.4X10 ⁶ | < 10 |
| | | 감소율(%) | | >99.9 |

<120> <실시예 9>

<121> 본 발명에서는 인형숨, 목화숨 등을 나노복합재료입자의 분산 용액에 침지한 후, 80℃에서 건조하여 항균 및 탈취 기능을 가진 숨으로 제조하였다.

<122> 상기 항균 숨의 항균력을 KS K 0693-2001법을 따라 측정하였고, 시험 결과는 표 13과 같다.

<123> [표 13]

<124>

| 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.2X10 ⁵ | 1.2X10 ⁵ |
| | 18시간후균수(개/ml) | 5.6X10 ⁶ | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |
| 클렙시에라 뉴모니에 | 초기균수(개/ml) | 1.4X10 ⁵ | 1.4X10 ⁵ |
| | 18시간후균수(개/ml) | 6.3X10 ⁶ | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |

<125> 탈취력 시험은 가스검지관법을 따라, 3.0중량부의 시편에 대해 암모니아 가스 농도 변화를 시간별로 측정하였고, 그 결과는 표 14와 같다.

<126> [표 14]

<127>

| 측정시간(분) | | 5 | 15 | 30 | 60 |
|---------------|-----|------|------|------|------|
| 가스농도 (ppm) | 블랭크 | 430 | 370 | 340 | 310 |
| | 시료 | 310 | 260 | 210 | 150 |
| 탈취율(%) | | 27.9 | 29.7 | 38.2 | 51.6 |

<128> 실시예 10

<129> 면 원단에 본 발명의 나노복합재료입자를 첨가시켜 향균 기능을 가진 면 원단을 제조하였다.
첨가방법은 실시예 6과 동일하다.

<130> 향균력은 KS K 0693-2001 규격으로 측정하였고, 그 결과는 표 15와 같다.

<131> [표 15]

<132>

| 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.4X10 ⁵ | 1.4X10 ⁵ |
| | 18시간후균수(개/ml) | 6.4X10 ⁶ | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |
| 클렙시에라 뉴모니에 | 초기균수(개/ml) | 1.5X10 ⁵ | 1.5X10 ⁵ |
| | 18시간후균수(개/ml) | 6.6X10 ⁶ | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |

133> <실시예 11>

134> 본 발명에서는 천연가죽을 나노복합재료입자의 분산 용액으로 처리하여 항균성 있는 가죽을 제조하였다. 처리 방법은 가죽의 영장 정련한 뒤, 암모니아수를 첨가하여 pH를 8 내지 10으로 조절한 다음, 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액을 첨가하고, 초산으로 pH를 다시 3 내지 5로 조절하는 과정을 거친다. 여기서 첨가하는 나노복합재료입자의 분산 용액의 양은 가죽 중량의 1.5 내지 2배의 양에 해당하는 물에 대해 1 내지 5 중량%이 바람직하다.

135> 상기에서 제조한 가죽의 항균력 측정은 셰이크-플라스크(FC-TM-19)-2001 법을 따라 행하였다. 그 결과는 표 16과 같다.

136> [표 16]

137>

| 공지균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.3×10^5 | 1.3×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 5.7×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |
| 이콜라이 | 초기균수(개/ml) | 1.2×10^5 | 1.2×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 5.9×10^6 | 1.2×10^4 |
| | 감소율(%) | | 99.8 |

138> <실시예 12>

139> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액을 사용하여 항균 기능을 가진 물휴지를 제조하였다. 이 항균 물휴지는 나노복합재료입자의 분산 용액을 건조상태 휴지에 흡수시키는 방법으로 제조하였다. 나노복합재료입자의 분산 용액을 희석하여 사용하는 것도 가능하다.

140> 제조된 항균 물휴지에 대한 항균력 측정은 셰이크-플라스크(FC-TM-19)-2001 법을 따라 진행하였고, 그 결과는 표 17과 같다.

141> [표 17]

| 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.4×10^5 | 1.5×10^5 |
| | 18시간후균수(개/ml) | 6.5×10^6 | 1.5×10^4 |
| | 감소율(%) | | 99.8 |
| 이콜라이 | 초기균수(개/ml) | 1.3×10^5 | 1.3×10^5 |
| | 18시간후균수(개/ml) | 6.4×10^6 | 3.8×10^4 |
| | 감소율(%) | | 99.4 |

143> <실시예 13>

144> 나노복합재료입자의 분산 용액을 수분산 폴리우레탄 에멀전 또는 아크릴 에멀전에 혼합하여 항균, 자외선 차단 및 방충 기능을 동시에 갖는 코팅액을 제조하였다. 혼합 조성비는 폴리우레탄 또는 아크릴 에멀전 100중량부에 대해 나노복합재료입자의 분산 용액 0.5 내지 2중량부이다.

145> 상기의 코팅액에 대한 항균력을 측정하기 위해 유리기지에 코팅한 뒤 상온 건조하여 필름상으로 시편을 제조한 후, 필름 밀착법 (FC-TM-21)-2001법으로 측정하였다. 그 결과는 표 18과 같다.

146> [표 18]

| 공시균주 | 항목 | 블랭크(Blank) | 시료(Sample) |
|------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.4×10^5 | 1.4×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 5.9×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |
| 이콜라이 | 초기균수(개/ml) | 1.6×10^5 | 1.6×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 7.7×10^6 | < 10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |

<148> 또한, 상기 코팅액에 대한 자외선 차단 및 방출 효과를 관찰하기 위하여 자외-가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 시편은 상기 코팅액을 건조하여 두께 100 μ m 이하의 필름상이 되도록 제조하였고, 자외-가시광선 분광기로 측정하였다. 결과는 도 7과 같다.

<149> <실시예 14>

<150> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액에 젤라틴 바인더를 첨가하여 전도성 코팅액을 제조하였다. 여기서 젤라틴 첨가량은 나노복합재료입자의 분산 용액 대비 약 0.5중량%가 되도록 하였다. 상기의 액을 유리 등의 기지에 코팅 후 다양한 온도에서 열처리를 하였고, 열처리 온도에 따른 전도성 변화를 표 19에 나타내었다.

<151> [표 19]

| | | | | |
|-------|-------|-------------------|-------------------|------|
| <152> | 열처리온도 | 상온 | 200℃ | 400℃ |
| | 표면저항 | 10 ⁹ Ω | 10 ⁴ Ω | 2.5Ω |

<153> <실시예 15>

<154> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액에 무기바인더인 규산소다 (NaSiO₃)를 첨가하여 항균성 무기 코팅제를 제조하였다. 이 코팅제는 나노복합재료입자의 분산 용액에 대해 규산소다를 5 내지 20 중량% 첨가하여 제조하였으며, 코팅 공정상 유리등의 기지에 추가적인 열처리 없이 상온에서 쉽게 코팅이 가능한 특징이 있다.

<155> <실시예 16>

<156> 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액을 플라스틱소재의 배합/성형과정에 섞어서 항균기능등을 지닌 플라스틱 조성물을 제조하였다.

<157> 나노복합재료입자의 분산 용액중의 분산매는 배합/성형과정에서 제거되는 것이 바람직하다.

- 158> 나노복합재료입자의 사용량은 플라스틱소재 100중량부에 대하여 0.01 내지 10중량부일 수 있다.
- 159> 나노복합재료입자의 분산매가 물일 경우에는 징크스테아레이트, 아마이드계 왁스, 폴리에틸렌계 왁스, 폴리프로필렌계 왁스, 칼슘스테아레이트로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 분산매가 추가될 수 있으며 함량은 플라스틱 100중량부에 대하여 0.01내지 0.5중량부가 바람직하다.
- 160> 플라스틱소재로는 폴리프로필렌, 아크릴로니트릴스티렌, 폴리카보네이트, 폴리에테르설폰, 나일론, 폴리에틸렌, 폴리부틸스티렌등이 가능하나 이에 한정되지는 않는다.
- 161> 상기 배합/성형과정은 나노복합재료입자를 포함하는 마스터배치를 제조하는 과정을 포함할 수 있다.
- 162> 이하는 플라스틱소재에 나노복합재료입자의 분산 용액을 적용한 예이다.
- 163> 폴리프로필렌 수지(호남석유화학 J-320) 100중량부와 징크스테아레이트(신원화학주식회사 HI-FLOW) 0.5 중량부와 폴리에틸렌 왁스(주.라이온캠텍 L-C 121N) 0.5 중량부를 헨셀믹서기에 넣고, 500회전수로 5분간 믹싱한 후 나노복합재료입자의 분산 수용액 5중량부(나노복합재료입자의 농도는 10%)를 넣어 80℃, 회전수 500으로 60분 동안 배합하였다. 배합 후 압출기의 온도를 200℃로 유지하고 배합된 폴리프로필렌 수지를 압출기에 넣어 나노복합재료입자 0.5중량부가 함유된 폴리프로필렌 마스터배치를 만들었다. 이러한 방법으로 만들어진 폴리프로필렌 마스터배치를 내쳐릴 폴리프로필렌(호남석유화학 J-320) 90중량부와 폴리프로필렌 마스터배치 10중량부를 혼합하여 사출하였으며, 이 때의 사출기의 온도는 200℃ 이다.

164> 위에서 만들어진 항균/원적외선 방사기능을 가진 폴리프로필렌 사출물에 대해 시편을 제작하여 항균성과 원적외선방사 시험을 진행하였다. 상기와 같이 제조된 시편을 필름밀착법(FC-TM-21)-2001법으로 항균력시험을 실시하였고, 결과는 표 20과 같다.

165> [표 20]

| 공시균주 | 항목 | Blank | sample |
|------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| 스타필로코커스 아우레우스 | 초기균수(개/ml) | 1.4×10^5 | 1.4×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 6.4×10^6 | 1.9×10^4 |
| | 감소율(%) | | 99.7 |
| 이 콜리 | 초기균수(개/ml) | 1.6×10^5 | 1.6×10^5 |
| | 24시간후균수(개/ml) | 6.9×10^6 | <10 |
| | 감소율(%) | | >99.9 |

167> 상기와 같이 제조된 시편을 원적외선 방사 시험을 하였고 결과는 표 21과 같다.

168> [표 21]

| 방사율(5~20 μ m) | 방사에너지(W/m ²) |
|-------------------|--------------------------|
| 0.893 | 3.60×10^2 |

【발명의 효과】

170> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명의 나노복합재료입자의 분산 용액 및 그의 제조방법은 환경친화적인 공정인 전기분해법을 사용하므로 공해유발 물질을 배출하지 않으며 산업적으로 이용 가능한 생산성이 매우 높은 공정이다.

171> 또한 전기적 에너지로 무기물 입자인 실리카 나노입자와 은 나노입자를 강하게 결합시키는 방법을 제공함으로써 향후 다른 나노미터 크기의 무기물입자와 나노미터 크기의 유용한 금속입자를 나노크기 상태에서 결합시키는 기술발전에 공헌할 수 있을 것이다.

172> 본 발명에 의해 제조된 나노복합재료입자와 나노복합재료입자의 분산 용액은 기존의 은 콜로이달 및 은 나노 용액 제품의 이온성에 기인한 보관안정성을 해결할 수 있으며 염소 혹은 반응성 음이온이 있는 용액과 혼용이 가능하며 100℃까지 안정한 탁월한 열적안정성을 가질 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법에 있어서,

염기성 실리카 콜로이드 수용액을 준비하는 단계;

상기 염기성 실리카 콜로이드 용액에 알루미늄을 포함하는 음의 전극과 은을 포함하는 양의 전극을 설치하여 전기분해장치를 마련하는 단계;

상기 전기분해장치의 각 전극에 전압을 가하여 나노복합재료입자를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 전압을 가하는 단계의 온도는 30 내지 100℃범위임을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 염기성 실리카 콜로이드 수용액에서 실리카의 함량은 0.1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법.

【청구항 4】

제 1항에 있어서,

상기 염기성 실리카 콜로이드 수용액의 pH는 8 내지 12인 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법.

【청구항 5】

제 1항에 있어서,

상기 나노복합재료입자의 분산 용액에 유기용매를 가하고 물을 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산 용액 제조방법.

【청구항 6】

제 1항 내지 제 5항중의 어느 한 항의 방법으로 제조된 나노복합재료입자의 분산 용액.

【청구항 7】

1 내지 10nm의 은 입자와 3 내지 50nm의 실리카 입자를 포함하는 나노복합재료입자와 분산매를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산 용액.

【청구항 8】

제 7항에 있어서,

상기 나노복합재료입자는 알루미늄을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자의 분산용액.

【청구항 9】

1 내지 10nm의 은입자와 3 내지 50nm의 실리카입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자.

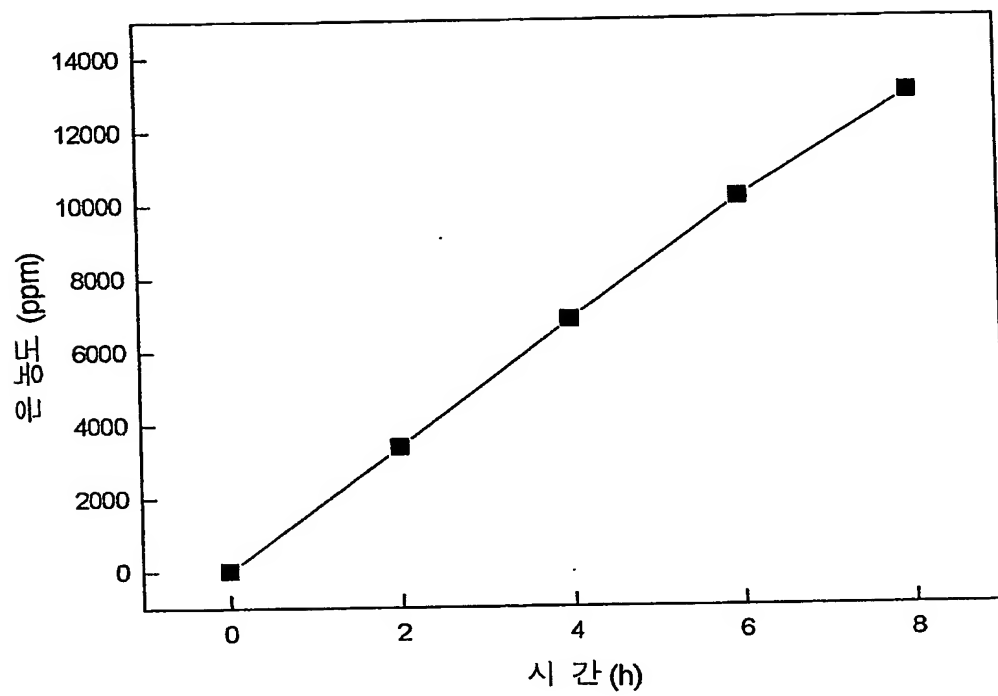
【청구항 10】

제 9항에 있어서,

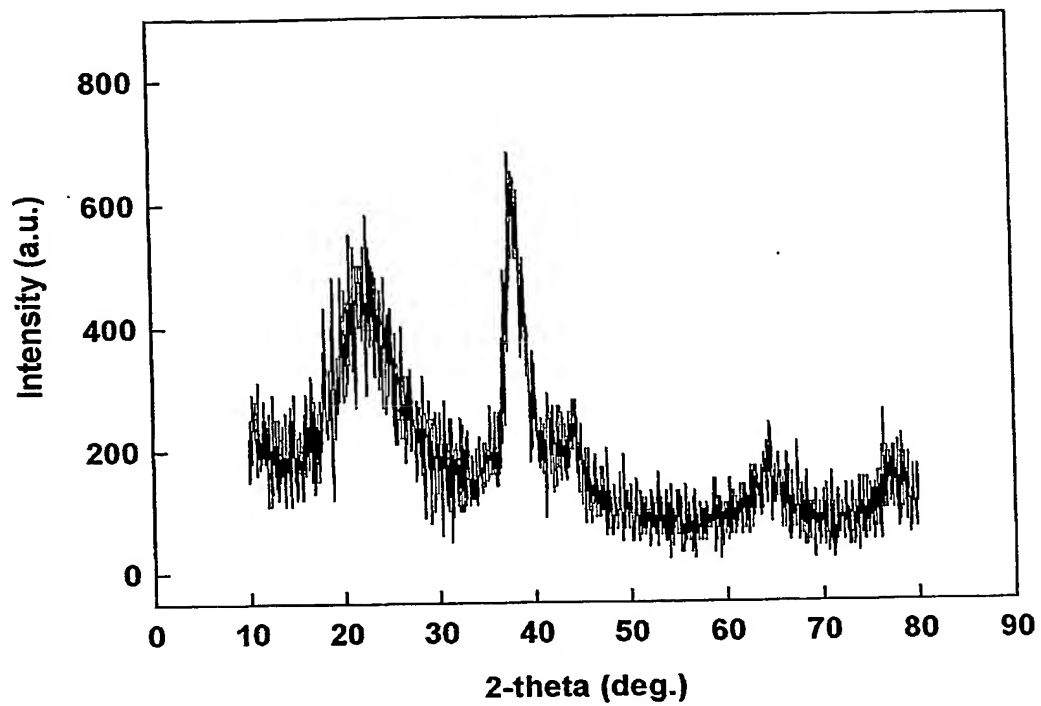
알루미늄을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노복합재료입자.

【도면】

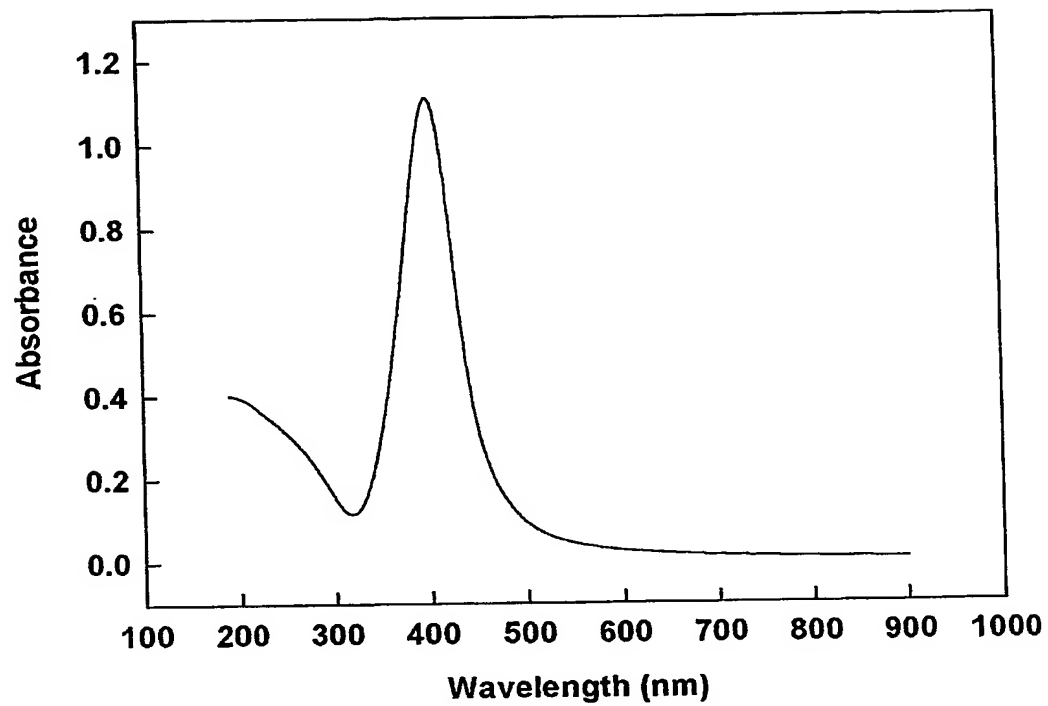
【도 1】



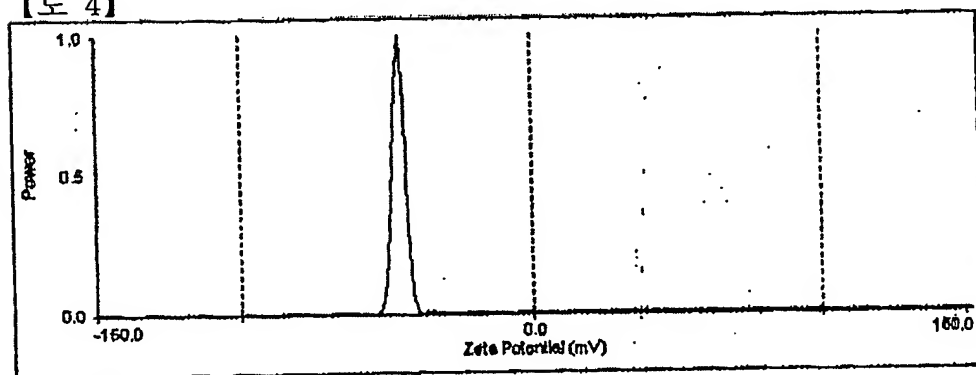
【도 2】



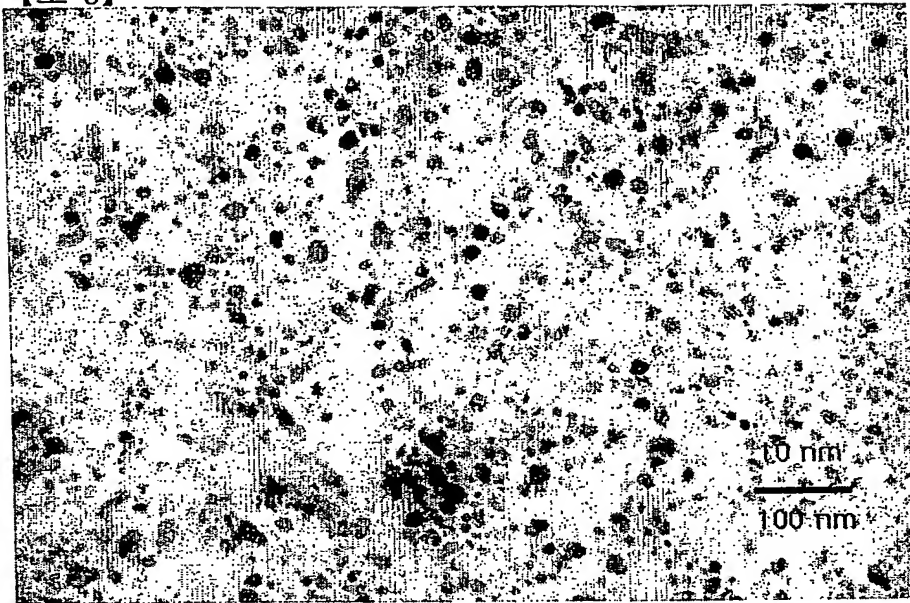
【도 3】



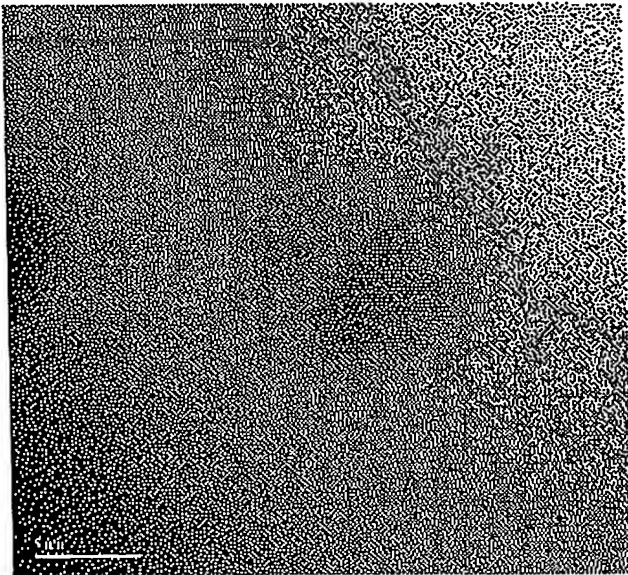
【도 4】



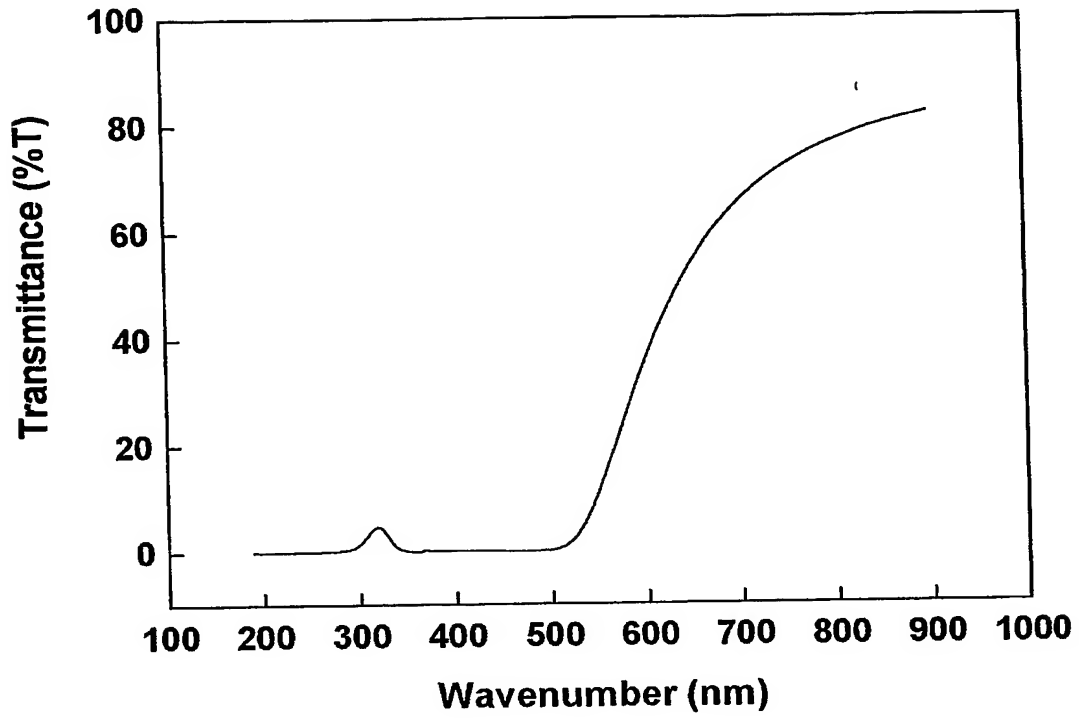
【도 5】



【도 6】



【도 7】



| | | |
|-------------------|-----------------------------------|-----|
| | 【서지사항】 | |
| 【서류명】 | 서지사항 | 보정서 |
| 【수신처】 | 특허청장 | |
| 【제출일자】 | 2003.10.16 | |
| 【제출인】 | | |
| 【성명】 | 정철상 | |
| 【출원인코드】 | 4-1995-105614-4 | |
| 【사건과의 관계】 | 출원인 | |
| 【대리인】 | | |
| 【성명】 | 허성원 | |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000615-2 | |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-065651-2 | |
| 【대리인】 | | |
| 【성명】 | 윤창일 | |
| 【대리인코드】 | 9-1998-000414-0 | |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-065652-0 | |
| 【대리인】 | | |
| 【성명】 | 서동헌 | |
| 【대리인코드】 | 9-1999-000234-2 | |
| 【포괄위임등록번호】 | 2002-065653-7 | |
| 【사건의 표시】 | | |
| 【출원번호】 | 10-2003-0058489 | |
| 【출원일자】 | 2003.08.23 | |
| 【발명의 명칭】 | 복합기능을 갖는 나노복합재료입자의 분산 용액 및 그 제조방법 | |
| 【제출원인】 | | |
| 【접수번호】 | 1-1-2003-0311827-43 | |
| 【접수일자】 | 2003.08.23 | |
| 【보정할 서류】 | 특허출원서 | |
| 【보정할 사항】 | | |
| 【보정대상항목】 | 발명자 | |
| 【보정방법】 | 정정 | |

【보정내용】

【발명자】

| | |
|------------|-------------------------------|
| 【성명의 국문표기】 | 이명수 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE, Myung Soo |
| 【주민등록번호】 | 660905-1921511 |
| 【우편번호】 | 621-070 |
| 【주소】 | 경상남도 김해시 삼계동 부영아파트 305동 1202호 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】

| | |
|------------|-------------------------------|
| 【성명의 국문표기】 | 정문영 |
| 【성명의 영문표기】 | JEONG, Moon Young |
| 【주민등록번호】 | 690612-1106312 |
| 【우편번호】 | 621-190 |
| 【주소】 | 경상남도 김해시 삼방동 동원아파트 107동 1210호 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】

| | |
|------------|---|
| 【성명의 국문표기】 | 김병찬 |
| 【성명의 영문표기】 | KIM, Byoung Chan |
| 【주민등록번호】 | 701016-1108810 |
| 【우편번호】 | 621-833 |
| 【주소】 | 경상남도 김해시 장유면 무계리 156-5 대동아파트 1001동 18 03호 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】

| | |
|------------|--------------------------------------|
| 【성명의 국문표기】 | 정철상 |
| 【성명의 영문표기】 | JEONG, CHUL SANG |
| 【주민등록번호】 | 580618-1093618 |
| 【우편번호】 | 604-020 |
| 【주소】 | 부산광역시 사하구 하단동 1175번지 가락타운 206동 1201호 |
| 【국적】 | KR |

20030058489

출력 일자: 2004/1/3

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규
정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인

허성원 (인) 대리인

윤창일 (인) 대리인

서동헌 (인)

【수수료】

【보정료】

0 원

【기타 수수료】

원

【합계】

0 원